

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-221466

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
B 0 1 J 29/068	Z A B	B 0 1 J 29/068	Z A B A
B 0 1 D 53/94		21/12	A
B 0 1 J 21/12		29/072	A
29/072		37/02	3 0 1 L
37/02	3 0 1	F 0 1 N 3/28	3 0 1 G

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-24515

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月5日

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 上久保 真紀

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72) 発明者 峰 純一

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72) 発明者 赤間 弘

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外8名)

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化方法

(57) 【要約】

【課題】 従来の触媒では十分な浄化能力を示すことができなかった低温度領域及び低H C / N O_x比においてもN O_x浄化性能を向上させることができ、かつ高温水熱条件下においても触媒劣化を抑制することができる排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化方法を提供する。

【解決手段】 ゼオライトを含む触媒を排気流れに対して前段に、白金 (P t)、パラジウム (P d) 及びロジウム (R h) から成る群より選ばれた1種以上の成分と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれた1種以上の成分とを含む第1触媒層と、アルミナ及び／又はシリカを含む第2触媒層と、銅 (C u) 及び／又はコバルト (C o) 成分を含有するゼオライトを含む第3触媒層とから成り、第1触媒層の上に第2触媒層が、第2触媒層の上に第3触媒層を設けてなる触媒を排気流れに対して後段に設置してなる。また好適には、かかる排気ガス浄化用触媒を、排気ガスの空燃比が14.7以上、酸素濃度が5%以上で、かつH C / N O_x比が10以下である内燃機関に用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】ゼオライトを含む触媒を排気流れに対して前段に、白金 (Pt)、パラジウム (Pd) 及びロジウム (Rh) から成る群より選ばれた 1 種以上の成分と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれた 1 種以上の成分を含む第 1 触媒層と、アルミナ及び珪素又は珪素を含む第 2 触媒層と、銅 (Cu) 及び珪素又はコバルト (Co) 成分を含有するゼオライトを含む第 3 触媒層とから成り、第 1 触媒層の上に第 2 触媒層が、第 2 触媒層の上に第 3 触媒層を設けてなる触媒を排気流れに対して後段に設置してなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 2】後段触媒の第 1 触媒層が含有するアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属は、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、カリウム (K)、バリウム (Ba)、ランタン (La)、ストロンチウム (Sr)、セリウム (Ce)、サリウム (Ce) であることを特徴とする請求項 1 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 3】後段触媒の第 1 触媒層が含有するアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれた 1 種以上の成分の含有量は、後段触媒 1 L あたり 0.1 モルを超えて 0.6 モル以下の範囲であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 4】前段触媒中のゼオライトは、 β ゼオライト、Y 型ゼオライト、MF I 型ゼオライト及びモルデナイトから成る群より選ばれる少なくとも 1 種のゼオライトであって、 β ゼオライトのシリカ/アルミナ比は 20 ~ 150、Y 型ゼオライトのシリカ/アルミナ比は 4 ~ 50、MF I 型ゼオライトのシリカ/アルミナ比は 20 ~ 1000、モルデナイトのシリカ/アルミナ比は 9 ~ 25 であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 5】前段触媒中のゼオライトの量は、前段触媒 1 L あたり 30 ~ 300 g であることを特徴とする請求項 4 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 6】前段触媒中のゼオライトは、銅 (Cu)、コバルト (Co)、鉄 (Fe) 及び珪素又はマンガン (Mn) から成る群より選ばれる少なくとも 1 種を、1 ~ 20 重量% 担持することを特徴とする請求項 4 又は 5 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 7】後段触媒の第 3 触媒層中の Cu 及び珪素又は Co 成分を含有するゼオライトは、シリカ/アルミナ比が 20 ~ 80 の MF I 型ゼオライト及び珪素又は β ゼオライトであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 8】後段触媒の第 3 触媒層中の Cu 及び珪素又は Co 成分の量は、後段触媒 1 L あたり 0.05 ~ 0.5 モルの範囲であることを特徴とする請求項 7 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 9】第 3 触媒層中の Cu 及び珪素又は Co 成分を含有するゼオライトの量は、後段触媒 1 L あたり 10 g ~ 300 g であることを特徴とする請求項 8 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 10】第 2 触媒層のアルミナ及び珪素又はシリカの量は、後段触媒 1 L あたり 20 g ~ 100 g であることを特徴とする請求項 1 ~ 9 いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 11】前段触媒と後段触媒との容積比は、1 : 1 ~ 1 : 7 であることを特徴とする請求項 1 ~ 10 いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 12】請求項 1 ~ 11 のいずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒を、排気ガスの空燃比 (A/F) が 14.7 以上、酸素濃度が 5% 以上で、かつ窒素酸化物と炭化水素が反応して窒素酸化物を窒素に転化するのに必要な炭化水素量と窒素酸化物量の比率 (HC/NO_x 比) が 1.0 以下の内燃機関に用いることを特徴とする排気ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化方法に関し、特に酸素を過剰に含む排気ガス中の窒素酸化物 (NO_x) を高効率で浄化する排気ガス浄化触媒及び排気ガス浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の自動車エンジン排気ガスのように、酸化成分と還元成分がほぼ等しく含まれる排気ガスを浄化するための触媒としては、通常三元触媒が広く用いられている。これは、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh) 等の貴金属成分やセリア (Ce) 成分等の各種金属成分を担持した活性アルミナを主成分とする触媒であり、排気ガス中の有害成分である炭化水素 (HC) 類、一酸化炭素 (CO) 及び NO_x を浄化することができる。

【0003】一方近年は、燃費向上、二酸化炭素の排出量削減の観点から、理論空燃比より高い空燃比でも運転することができるリーン・バーンエンジンが注目されている。このようなエンジンの排気ガス (以下、「リーン排気ガス」と称す) は、理論空燃比近傍で運転する従来エンジンの排気ガス (以下、「ストイキ排気ガス」と称す) に比較して、酸素含有率が高く、従来の三元触媒では NO_x の浄化が不十分となる。そこで、リーン排気ガス中の NO_x を高効率で浄化できる新触媒が望まれている。

【0004】各種の金属成分を Y 型、L 型、モルデナイト、MF I 型ゼオライト等のゼオライトに担持したゼオライト系触媒は、リーン排気ガス中において HC 類の共存下、NO_x を比較的効率良く浄化できる能力を有している。かかる金属成分としては、銅 (Cu)、コバルト (Co)、銀 (Ag)、ニッケル (Ni)、鉄 (Fe)

等の遷移金属成分や白金(Pt)等の貴金属成分も有効であることが認められているか、特にCuを担持したCu-ゼオライト系触媒が、高流速ガス条件下でも比較的優れたNO_x浄化性能を示すため、自動車のような小型移動発生源や定置型の自家発電用エンジン等の排気ガス浄化への適用に期待が掛けられている。

【0005】しかし、金属成分を担持したゼオライト系触媒には以下の問題点があった。即ち、従来のゼオライト系触媒は、NO_xを比較的効率良く浄化できる温度範囲が狭く、特に150℃～300℃の比較的低い温度領域では十分なNO_x浄化能力が得られず、また、排気ガス中にHC類が比較的多い条件下、特に、NO_xとHC類が反応してNO_xを窒素に転化するのに必要なHC類量とNO_x量との比率(HC/NO_x比)が5～6以下となる条件下では、NO_x浄化能力が急激に低下してしまう。一方、水蒸気を含む高温(600℃以上)の条件(水熱条件)下では、極めて触媒劣化が大きいという根本的な問題点があるため、リーン・バーン自動車からの排気ガス浄化用触媒としては実用化に至っていないのが現状である。

【0006】従って、上記低温度領域でのNO_x浄化能力を向上させるため、例えばCu-ゼオライト系触媒層の下層に貴金属触媒層を設けることにより、貴金属触媒層での反応熱を利用し、より低温から上層のCu-ゼオライト系触媒を作用させることが提案されている(特開平1-127044号、特開平5-68888号)。

【0007】しかし、この場合には、下層の貴金属触媒層における酸化反応熱のために、触媒劣化が大きくなったり、さらには、貴金属触媒層の強い酸化活性のためにHCが優先的に酸化消費されるので、NO_x浄化率の低下を招き、この影響は、Cu-ゼオライト系触媒層に貴金属成分を共存させる場合(特開平1-31074号、特開平5-168939号)には特に大きく発現する。

【0008】また、Pt系触媒を用いた場合には、200～250℃の比較的低温度域でもNO_xを転化することができるが、N₂への転化のみでなく、N₂Oの生成も無視できず、環境への悪影響から、使用が困難な状況にある。

【0009】従って、Cu-ゼオライト系触媒やPt系触媒等の従来の触媒においては、HC/NO_x比が低い排気ガス条件では、NO_x浄化性能が不十分となり、そのため、還元剤となるHC類、アルコール類等を触媒入り口に二次的に供給する浄化方法も提案されている。

【0010】しかし、この場合、還元剤のタンクを車載したり、燃料を還元剤に直接利用しなければならず、前者の場合にはタンクの搭載場所や重量増の問題点、後者の場合にはエンジンの燃費が犠牲になるという問題点が生ずる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】請求項1～11記載の

発明の目的は、従来の触媒では十分な浄化能力を示すことができなかった低温度領域及び低HC/NO_x比においてもNO_x浄化性能を向上させることができ、かつ高温水熱条件下においても触媒劣化を抑制することができる排気ガス浄化用触媒を提供するにある。

【0012】また請求項1記載の説明の目的は、本発明の排気ガス浄化用触媒のそのNO_x浄化作用が特に有効に発現できる排気ガス浄化用触媒の浄化方法を提供するにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の排気ガス浄化用触媒は、ゼオライトを含む触媒を排気流れに対して前段に、白金(Pt)、パラジウム(Pd)及びロジウム(Rh)から成る群より選ばれた1種以上の成分と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれた1種以上の成分を含む第1触媒層と、アルミナ及び/又はシリカを含む第2触媒層と、銅(Cu)及び/又はコバルト(Co)成分を含有するゼオライトを含む第3触媒層とから成り、第1触媒層の上に第2触媒層が、第2触媒層の上に第3触媒層を設けてなる触媒を排気流れに対して後段に設置してなることを特徴とする。

【0014】請求項2記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項1記載の排気ガス浄化用触媒において、後段触媒の第1触媒層が含有するアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属が、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、カリウム(K)、バリウム(Ba)、ランタン(La)、ストロンチウム(Sr)、セシウム(Cs)、セリウム(Ce)であることを特徴とする。

【0015】請求項3記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項1又は2記載の排気ガス浄化用触媒において、後段触媒の第1触媒層が含有するアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれた1種以上の成分の含有量が、排気ガス浄化用触媒中の後段触媒1Lあたり0.1モルを超えて0.6モル以下の範囲であることを特徴とする。

【0016】請求項4記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項1～3いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒において、前段触媒中のゼオライトが、βゼオライト、Y型ゼオライト、MF1型ゼオライト及びモルデナイトから成る群より選ばれる少なくとも1種のゼオライトであって、βゼオライトのシリカ/アルミナ比が20～150、Y型ゼオライトのシリカ/アルミナ比が4～50、MF1型ゼオライトのシリカ/アルミナ比が20～1000、モルデナイトのシリカ/アルミナ比が9～25であることを特徴とする。

【0017】請求項5記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項4記載の排気ガス浄化用触媒において、前段触媒中のゼオライトの量が、前段触媒1Lあたり30～300gであることを特徴とする。

【0018】請求項6記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項4又は5記載の排気ガス浄化用触媒において、前段触媒中のゼオライトが、銅(Cu)、コバルト(Co)、鉄(Fe)及び/又はマンガン(Mn)から成る群より選ばれる少なくとも1種を、1～20重量%担持することを特徴とする。

【0019】請求項7記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項1～6いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒において、後段触媒の第3触媒層中のCu及び/又はCo成分を含有するゼオライトが、シリカ/アルミナ比20～80のMF1ゼオライト及び/又はβゼオライトであることを特徴とする。

【0020】請求項8記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項7記載の排気ガス浄化用触媒において、後段触媒の第3触媒層中のCu及び/又はCo成分の量が、後段触媒1Lあたり0.05～0.5モルの範囲であることを特徴とする。

【0021】請求項9記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項8記載の排気ガス浄化用触媒において、第3触媒層中のCu及び/又はCo成分を含有するゼオライトの量が、後段触媒1Lあたり120g～300gであることを特徴とする。

【0022】請求項10記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項1～9のいずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒において、第2触媒層のアルミナ及び/又はシリカの量が、後段触媒1Lあたり20g～100gであることを特徴とする。

【0023】請求項11記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項1～10のいずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒において、前段触媒と後段触媒との容量比が、1:1～1:7であることを特徴とする。

【0024】請求項12記載の排気ガス浄化方法は、請求項1～11のいずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒を、排気ガスの空燃比(A/F)が14.7以上、酸素濃度が5%以上で、かつ窒素酸化物と炭化水素が反応して窒素酸化物を窒素に転化するのに必要な炭化水素量と窒素酸化物量の比率(=HC/NO_x比)が10以下の内燃機関に用いることを特徴とする。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明の排気ガス浄化用触媒中、排気流れに対して前段に配置される触媒は、ゼオライトを含む触媒である。かかる前段触媒中のゼオライトとしては、βゼオライト、Y型ゼオライト、MF1型ゼオライト及びモルデナイトから成る群より選ばれる少なくとも1種を用いることができ、特にY型ゼオライトとしてはUSY型ゼオライトを用いると、耐水熱性を更に向上させることができるため好ましい。

【0026】HCトラップ材としてのこれらのゼオライトのシリカ/アルミナは、βゼオライトが20～150、Y型ゼオライトが4～50、MF1型ゼオライトが

20～1000、モルデナイトが9～25であることが好ましく、シリカ/アルミナ比がこの範囲より小さいとゼオライトの骨格が不安定になり、一方シリカ/アルミナ比がこの範囲より大きいとHC類を保持する力が弱くなり、第3触媒層中のNO_x還元材が作動開始する温度までHC類を蓄えることができなくなる。

【0027】その量は、前段触媒1Lあたり30～300gが、熱容量が大きすぎず後段触媒の活性を妨げない点から好ましい。

【0028】また、前段触媒中の上記ゼオライトは、Cu、Co、Fe及びMnから成る群より選ばれる少なくとも1種を担持することが、前段触媒中のゼオライトからのHC脱離時のNO_x浄化性能を向上させるため好ましく、その量は、1～20重量%が好ましい。この範囲内では上記効果を有効に発揮させることができるからである。

【0029】本発明の排気ガス浄化用触媒中の前段触媒は、排気ガスが低温度領域にある時にHC類を効率よくトラップし、NO_x還元材が作動する温度域になるとHC類を供給してNO_xの還元を促進する。特に排気ガス流れに対して前段側に配置することによりHC類を効率よく吸着し、排気ガス温度の上昇にともない吸着したHC類をNO_x還元に必要な温度で一度に脱離させ、NO_x浄化に用いることが可能となる。

【0030】本発明の排気ガス浄化用触媒中の後段触媒は、3層構造から成り、最下層となる第1触媒層は、Pt、Pd及びRhから成る群より選ばれた1種以上の成分と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれた1種以上の成分とを含む。

【0031】前記Pt、Pd及びRhから成る群より選ばれた1種以上の貴金属成分は、例えばPtとRh、PdとRh、Pdのみ等の種々の組み合わせが可能である。第1触媒層中にかかる貴金属成分を含有させることにより、酸化力を与え、リーン雰囲気中で余分な還元ガス成分を除去することにより、NO_x吸収作用を促進することができる。

【0032】当該貴金属の含有量は、NO_x吸収能と三元触媒性能が十分に得られれば特に限定されないが、0.1gより少ないと十分な三元性能が得られず、10gより多く使用しても有意な特性向上はみられない点から、後段触媒1Lあたり0.1～10gが好ましい。

【0033】また上記第1触媒層中には、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属成分を後段触媒1Lあたり0.1モルを超えて0.6モル以下の範囲で含有することが好ましい。アルカリ金属としてはカリウム、リチウム、ナトリウムが、特にナトリウムが、アルカリ土類金属としてはバリウム、ストロンチウム、カルシウム、マグネシウムが、希土類金属としては、Y、La、Cs、Ce、Pr、Nd、Pm、Smが、特にCs、Ceを用いることが好適である。

【0034】その量は後段触媒1Lあたり0.1モル以下だと NO_x 吸収量が不十分となり、0.6モルを超えると上記貴金属の効果か打ち消されるため、0.1モルを超えて0.6モル以下であることが好ましい。

【0035】本発明に用いる第1の触媒は、ハニカム状で使用するのが好ましい。このハニカム材料としては、一般にコーン・セライト質のものが広く用いられているが、これに限定されるものではなく、金属材料からなるハニカム担体も有効であり、また触媒粉末そのものをハニカム状に形成することもできる。車には、触媒の形状をハニカム状とすることにより、触媒と排気ガスとの接触面積が大きくなり、圧力損失も抑えられるため、振動があり、かつ限られた空間内に多量の排気ガスを処理することが要求される自動車用触媒として用いる場合に極めて有利となる。

【0036】かかる第1触媒層は、貴金属成分と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれた1種以上の成分とを共存させることにより、 NO_x を酸化してより反応性の高い NO_2 種に転換する機能を有し、後述する第3触媒層の NO_x 還元材の低温活性を促進させる。

【0037】本発明の排気ガス浄化用触媒中の後段触媒は、前記第1触媒層の上に、隔離層としてのアルミナ及び/又はシリカを含む第2触媒層が設けられる。かかるアルミナ及び/又はシリカには貴金属成分は含まれない。かかるアルミナ及び/又はシリカを触媒中に含有させることにより、第1触媒層や第3触媒層に中の活性成分の熱的安定性を向上させ、高い耐久性を実現することができる。

【0038】即ち第1触媒層である貴金属含有触媒層と、第3触媒層である NO_x 還元材層とが直接接触すると活性成分同士の反応が生じ、触媒劣化の面で必ずしも好ましくない場合があるため、第2触媒層は隔離層としての機能を有する。

【0039】その量は、後段触媒1Lあたり20～100gが、隔離層として少なすぎず好ましい。100gを超えると、第1触媒層へのガスの拡散がされにくくなる。

【0040】更に本発明の排気ガス浄化用触媒中の後段触媒は、前記第2触媒層の上に、Cu及び/又はCo成分を含有するゼオライトを含む第3触媒層を有する。

【0041】Cu及び/又はCo成分を含有するゼオライトとしては、MF1型ゼオライト、Y型ゼオライト、モルデナイト、フェリエライト、β型ゼオライト等を用いることができるが、特にMF1型ゼオライトやβゼオライトが、高い NO_x 浄化性能を有する点で好ましい。

【0042】また、Cu及び/又はCo成分と含有するゼオライトのシリカ/アルミナ比は20～80が好ましく、シリカ/アルミナ比がこの範囲より小さいとゼオライト骨格が不安定になると同時にイオン交換で担持され

る成分(Cu及び/又はCo)の量が過剰となり、分散性が低下して活性点1点あたりの活性が急激に低下するとともに、活性点同士の凝集が起こりやすく、いわゆるシリキングによる劣化が進みやすくなり、一方シリカ/アルミナ比がこの範囲より大きいと活性点の数が少なすぎて十分な活性が得られない。

【0043】担持されるCu及び/又はCo成分は、リーク排気ガス中の NO_x 浄化機能を有する。その量は、後段触媒1Lあたり0.05～0.5モルの範囲で含有されるのが好ましい。この範囲内であると、熱によるシリキングもおこりにくいからである。

【0044】かかる第3触媒層の全コート量は、後段触媒1Lあたり120～300gが好ましい。第3触媒層のコート量がこの範囲より少ないと高SV下での活性が不十分となり、逆にこの範囲より多すぎると、第1層、第2層への反応分子の拡散を妨げたり、圧力損失が大きくなるなどの悪影響が生じる。

【0045】かかる第3層は、前段触媒から脱離してきたHC類を用いて、排気ガスが低温領域にある時にHC類を効率的にトラップし、 NO_x 還元材が作動する温度域になるとHC類を供給して NO_x の還元を促進する。特に、HC類のトラップ材と NO_x 還元材とを均一に混ぜ込むことにより、HC類を NO_x 還元、より効率的に使用することが可能になる。

【0046】本発明の排気ガス浄化用触媒中の後段触媒は、上記3層から成り、その組み合わせ方は、 NO_x 還元を含む第3触媒層を最表面に、貴金属成分を含む第1触媒層を最下層に配置し、 NO_x 還元材層と貴金属触媒層を隔離する第2層をその間に配置する。このような触媒層の配置とすることにより、第1層でHCを還元剤として、働きやすい形に活性化し、第3層で活性化されたHCと NO_x を効率的に反応させる。

【0047】また、前段触媒及び後段触媒中の第1触媒層は、高温水熱条件下で劣化した第3触媒層の NO_x 酸化能及びHC類吸着とその改質作用を補うため、触媒全体として高温水熱条件による触媒劣化を抑えることができる。

【0048】本発明の排気ガス浄化用触媒は、上記前段触媒と後段触媒とを排気流れに対して組み合わせて用いる。上記前段触媒を排気流れに対して前段側に配置することにより、HC類を効率的に吸着し、排気ガス温度の上昇にともない吸着したHCを NO_x 還元に必要な温度で一度に脱離させ NO_x 浄化に用いることが可能であり、上記後段触媒を排気流れに対して前段触媒の後方に位置させることにより、前段触媒から脱離して出てきたHC類を用いて NO_x の還元を効率的に実施することができる。

【0049】前段触媒と後段触媒とのその容量比は、1:1～1:7が好ましく、この範囲内で組み合わせると特に NO_x 浄化性能が向上する。即ち、1:1より小

さいとH₂Oトラップ効果が有効に発現せず、1:7より大きいと前段触媒の熱容量が大きすぎ、後段触媒のNO_x還元における低温活性をかえって阻害する。

【0050】本発明に用いる各種ゼオライトは、水熱処理、再合成等によって結晶性を高めることにより安定化し、耐熱性、耐久性の高い触媒が得られるので、水熱処理や再合成等を行って用いることが好ましい。

【0051】本発明に用いる触媒調整用金属原料化合物としては、無機酸塩、有機酸塩、アルミニウム塩、有機酸塩、ハロゲン化合物、酸化物、ナトリウム塩及びアンミン錯化合物等を組み合わせて使用することができ、特に水溶性の塩を使用することが触媒性能を向上させる観点から好ましい。貴金属の担持法としては特許な方法に限定されず、成分の著しい偏在を伴わない限り、公知の蒸気乾固法、沈殿法、含浸法、イオン交換法等の種々の方法を用いることができる。特にゼオライトへの担持には、金属の分散性確保の点からイオン交換法が好ましい。

【0052】イオン交換法、含浸法による場合、金属原料は溶液で用いることが多いので、その溶液に酸あるいは塩基を添加して、pHを調節することもできる。pHを調節することにより、更に、金属の担持状態も制御でき、耐熱性を確保できる。

【0053】このようにして得られる本発明に用いる触媒を各々粉砕してスラリーとし、触媒担体にコートして、400～900℃の温度で焼成することにより、本発明の排気ガス浄化用触媒を得ることができる。

【0054】本発明の排気ガス浄化用触媒は、ハニカム形状で用いることが好ましく、この場合触媒担体としては、公知の触媒担体の中から適宜選択して使用することができ、例えば耐火性材料からなるモノリス構造を有するハニカム担体やメタル担体等が挙げられ、該担体にゼオライト系触媒を塗布して用いる。

【0055】この触媒担体の形状は、特に制限されないが、通常はハニカム形状で使用することが好ましく、このハニカム材料としては、一般に例えばセラミック等のコーージェライト質のものが多く用いられるが、フェライト系ステンレス等の金属材料からなるハニカムを用いることも可能であり、更には触媒粉末そのものをハニカム形状に成形しても良い。触媒の形状をハニカム状とすることにより、触媒と排気ガスの接触面積が大きくなり、圧力損失も抑えられるため、振動がありかつ限られた空間内で多量の排気ガスを処理することが要求される自動車用触媒等として用いるのに好適である。

【0056】本発明の排気ガス浄化用触媒は、その使用条件を特に限定されないが、高効率の浄化性能を発現させるために、特に、空燃比(A/F)が14.7以上のリーン条件で運転される内燃機関の排気系に本発明の排気ガス浄化用触媒を設置し、酸素濃度が5%以上で、かつ窒素酸化物と炭化水素が反応して窒素酸化物を窒素に

転化するのに必要な炭化水素量と窒素酸化物量の比率

($\text{HC}:\text{NO}_x$ 比)が1.0以下の排気ガスを流通、接触させることが好ましい。これは、酸素濃度が低い、炭化水素量が多すぎると、触媒表面上でのコーキングが起こりやすく、触媒劣化が促進されるからであり、従って、前記排気ガス条件の範囲で使用するにより触媒が長時間の使用にも十分に耐えられ、高い浄化性能を維持できるのである。

【0057】

【実施例】以下、本発明を次の実施例及び比較例によりさらに詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【実施例1】

(A) 前段触媒の形成

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が約2.5のH型 β ゼオライトをアルミナゾル及び水と混合し、磁性ボールミルポットで20分間粉砕してスラリーとした。このようにして得られたスラリーを1平方インチ断面当たり約400個の流路を持つコーージェライト質ハニカム担体1.0Lに塗布し、150℃で熱風乾燥した後、500℃で1時間焼成して、コート量約150g/Lの前段触媒を得た。

【0058】(B) 後段触媒の形成

(1) 第1触媒層の形成

ジニトロジアンミン白金水溶液中に活性アルミナ粉末を添加して良く攪拌した後、乾燥器中120℃で8時間乾燥し、次いで空気気流中500℃で2時間焼成し、Ptが約1.0重量%担持されたPt-活性アルミナ粉末を得た。この触媒粉末に硝酸酸性アルミナゾル及び水を磁性ボールミルポット中で加え、約20分間混合・粉砕して、Pt-活性アルミナのスラリーを得た。アルミナゾルの添加量は5重量%とした。このようにして得られたスラリーを、1平方インチ断面当たり約400個の流路を持つコーージェライト質ハニカム担体1.0Lに塗布し、150℃で熱風乾燥した後、500℃で1時間焼成して、コート量約35g/Lのハニカム触媒を得た。

【0059】該ハニカム触媒を、酢酸カルシウム、酢酸バリウム及び硝酸ランタンを含む混合水溶液に浸漬した後、120℃で乾燥し、次いで500℃で1時間焼成して、Ca、Ba及びLaを、得られた上記ハニカム触媒中それぞれ0.1モル、0.15モル及び0.1モル含有した第1触媒層をコートしたハニカム触媒A1を得た。

【0060】(2) 第2触媒層の形成

γ -アルミナを主成分とする活性アルミナ粉末にアルミナゾル及び水を磁性ボールミルポット中で加え、約20分間混合・粉砕してスラリーを得た。この時のアルミナゾルの添加量は、 Al_2O_3 として5重量%とした。このようにして得られたスラリーを、上記(1)で得られたハニカム触媒A1に塗布し、150℃の熱風乾燥に続き、500℃で1時間焼成して、コート量約55g/L

の第2触媒層を有するハニカム触媒A2を得た。

【0061】(3) 第3触媒層の形成

濃度0.17M/Lの硝酸銅及び硝酸コバルト混合水溶液 ($\text{Cu}:\text{Co}=8:2$) 中に、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が約3.5のNH₄型MF Iゼオライトの粉末を添加して良く攪拌し、次いで濾過することにより固液を分離した。上記攪拌・濾過操作を3回繰り返すことにより、Cu及びCoをイオン交換担持したMF Iゼオライト触媒ケーキを得た。この触媒ケーキを乾燥器中、120°Cで24時間以上乾燥し、次いで電気炉を用い、大気雰囲気下600°Cで4時間焼成することにより、Cuを3.9重量%、Coを0.8重量%担持したCu-Co-MF Iゼオライト触媒粉末を得た。

【0062】かかる触媒粉末と $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が約2.5のH型βゼオライトとを2:1の割合でアルミナゾル及び水と混合し、磁性ボールミルボット中で20分間粉砕してスラリーとした。このスラリーを上記ハニカム触媒体A2にコーティングし、乾燥器中120°Cで8時間乾燥し、次いで空気気流中450°Cで1時間焼成することにより、後段触媒を得た。該第3触媒層のコート量は約300 g/Lであった。

【0063】(C) 前段触媒と後段触媒との組み合わせ得られた上記前段触媒と後段触媒との容量比が1:3になるように、前段触媒と後段触媒とを変化させて組み合わせ、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0064】〔実施例2〕後段触媒の第3触媒層中のNH₄型MF Iゼオライト粉末を、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が約4.2のNH₄型βゼオライトに代えた以外は実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0065】〔実施例3〕前段触媒のH型βゼオライト粉末を、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が約3.0のNH₄型Y型ゼオライトに代えた以外は実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0066】〔実施例4〕後段触媒の第1触媒層中のPt (1.0重量%)をPd-Rh (1.2重量%-0.2重量%)に代えた以外は実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0067】〔実施例5〕後段触媒の第1触媒層中のCa 1.0モル、Ba 0.15モル及びLa 0.1モルを、Mg 0.01モル、Ba 0.1モル、K 0.01モルに代えた以外は実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0068】〔実施例6〕後段触媒の第1触媒層中のCa 1.0モル、Ba 0.15モル及びLa 0.1モルを、Ba 0.2モル、Sr 0.05モル、Cs 0.04モル、Ce 0.29モルに代えた以外は実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0069】〔実施例7〕後段触媒の第3触媒中のNH₄型MF Iゼオライト粉末を、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モ

ル比が約2.4のH型MF Iゼオライトにかえた以外は実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0070】〔実施例8〕後段触媒の第3触媒層中のNH₄型MF Iゼオライト粉末を、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が約7.6のH型MF Iゼオライトにかえた以外は実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0071】〔実施例9〕後段触媒の第2触媒層の活性アルミナ粉末をシリカ粉末にかえた以外は実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0072】〔実施例10〕前段触媒中のH型βゼオライト粉末を、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が約3.5のH型MF Iゼオライトに代えた以外は実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0073】〔実施例11〕前段触媒中のH型βゼオライト粉末を、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が約1.5のH型モルゼオライトに代えた以外は実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0074】〔実施例12〕前段触媒中のH型βゼオライト粉末を、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が約2.5のH型βゼオライトと $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が約7.0のH型MF Iゼオライトとが1:1の比率で混合されているゼオライト粉末に代えた以外は実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0075】〔実施例13〕前段触媒中のH型βゼオライト粉末を、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が約2.5のH型βゼオライトと、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が約7.0のH型MF Iゼオライトと、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が約3.0のH型Y型ゼオライトとが2:1:1の比率で混合されているゼオライト粉末に代えた以外は実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0076】〔実施例14〕前段触媒のコート量を150 g/Lから40 g/Lに代えた以外は実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0077】〔実施例15〕前段触媒のコート量を150 g/Lから300 g/Lに代えた以外は実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0078】〔実施例16〕前段触媒と後段触媒との容量比を1:1にした以外は実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0079】〔実施例17〕前段触媒と後段触媒との容量比を1:5にした以外は実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0080】〔実施例18〕前段触媒のH型βゼオライト粉末に、リン酸銅水溶液を用いて5重量%の銅を担持したこと以外は実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0081】〔実施例19〕前段触媒のH型βゼオライ

ト粉末に、リン酸鉄水溶液を用いて5重量%の鉄を担持したこと以外は実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0082】〔実施例20〕前段触媒のH型βゼオライト粉末に、ヒヨリ酸マンガン水溶液を用いて5重量%のマンガンを担持したこと以外は実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0083】〔実施例21〕前段触媒のH型ゼオライト粉末に、リン酸コバルト水溶液を用いて5重量%のコバルトを担持したこと以外は実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0084】〔比較例1〕前段触媒を設けずに後段触媒のみを用いる以外は実施例1と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0085】〔比較例2〕MgO、0.1モル、BaO、1モル、K₂O、0.1モルを、MgO、0.3モル、BaO、0.4モル、K₂O、0.1モルに代えた以外は実施例5と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0086】〔比較例3〕BaO、2モル、SrO、0.5モル、CsO、0.4モル、CeO₂、2.9モルを、BaO、3モル、SrO、0.2モル、CsO、3モル、CeO₂、0.1モルに代えた以外は実施例6と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0087】〔比較例4〕後段触媒の第3触媒層のコート量を100g/Lに代えた以外は実施例1と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0088】〔比較例5〕後段触媒の第3触媒層のコート量を350g/Lに代えた以外は実施例1と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0089】〔比較例6〕前段触媒のコート量を20g/Lに代えた以外は実施例1と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0090】〔比較例7〕前段触媒のコート量を350g/Lに代えた以外は実施例1と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0091】〔比較例8〕前段触媒のH型βゼオライト*

*のSiO₂／Al₂O₃モル比を約1.0に代えた以外は実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0092】〔比較例9〕前段触媒のH型βゼオライトのSiO₂／Al₂O₃モル比を、約2.00に代えた以外は実施例1と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0093】〔比較例10〕前段触媒のNH₄型Y型ゼオライトのSiO₂／Al₂O₃モル比を約1.5に代えた以外は実施例3と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0094】〔比較例11〕前段触媒のH型MF1ゼオライトのSiO₂／Al₂O₃モル比を、約1.0に代えた以外は実施例10と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0095】〔比較例12〕前段触媒のH型モルデナイトのSiO₂／Al₂O₃モル比を約7に代えた以外は実施例11と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0096】〔比較例13〕前段触媒と後段触媒との容量比を2：1にした以外は実施例1と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0097】〔比較例14〕前段触媒と後段触媒との容量比を1：7にした以外は実施例1と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0098】〔比較例15〕後段触媒の第3層触媒層のNH₄型MF1ゼオライトのSiO₂／Al₂O₃モル比を約1.7に代えた以外は実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0099】〔比較例16〕後段触媒の第3層触媒層のNH₄型MF1ゼオライトのSiO₂／Al₂O₃モル比を約8.2に代えた以外は実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0100】上記実施例1～21及び比較例1～16で得られた排気ガス浄化用触媒の組成を表1～表4に示す。

【0101】

【表1】

組成表

	前段触媒	後段触媒			容量比
		第1層	第2層	第3層	
実施例 1	H 型 β 型 触媒 (Si/2Al=25) 150g/L	Pt(1.0wt%)/活性7層、 Ca:0.1wt%, Ba:0.15wt%, La:0.1wt%	活性7層、 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35). 300g/L	前段:後 段=1: 3
実施例 2	H 型 β 型 触媒 (Si/2Al=25) 150g/L	Pt(1.0wt%)/活性7層、 Ca:0.1wt%, Ba:0.15wt%, La:0.1wt%	活性7層、 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) / β 型 触媒(Si/2Al=42). 300g/L	前段:後 段=1: 3
実施例 3	NI14 型 Y 型 触 媒 (Si/2Al =30)150g/L	Pt(1.0wt%)/活性7層、 Ca:0.1wt%, Ba:0.15wt%, La:0.1wt%	活性7層、 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35) 300g/L	前段:後 段=1: 3
実施例 4	H 型 β 型 触媒 (Si/2Al=25) 150g/L	Pd(1.2wt%)-Ru(0.2w t%)/活性7層、Ca:0.1 wt%, Ba:0.15wt%, La:0.1wt%	活性7層、 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35) 300g/L	前段:後 段=1: 3
実施例 5	H 型 β 型 触媒 (Si/2Al=25) 150g/L	Pt(1.0wt%)/活性7層、 Mg:0.01wt%, Ba:0.1wt%, K:0.01wt%	活性7層、 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35) 300g/L	前段:後 段=1: 3
実施例 6	H 型 β 型 触媒 (Si/2Al=25) 150g/L	Pt(1.0wt%)/活性7層、 Ba:0.2wt%, Sr:0.05wt%, Cs:0.04wt%, Ce:0.29wt%	活性7層、 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35)300g/L	前段:後 段=1: 3
実施例 7	H 型 β 型 触媒 (Si/2Al=25) 150g/L	Pt(1.0wt%)/活性7層、 Ca:0.1wt%, Ba:0.15wt%, La:0.1wt%	活性7層、 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=24) 300g/L	前段:後 段=1: 3
実施例 8	H 型 β 型 触媒 (Si/2Al=25) 150g/L	Pt(1.0wt%)/活性7層、 Ca:0.1wt%, Ba:0.15wt%, La:0.1wt%	活性7層、 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=76) 300g/L	前段:後 段=1: 3
実施例 9	H 型 β 型 触媒 (Si/2Al=25) 150g/L	Pt(1.0wt%)/活性7層、 Ca:0.1wt%, Ba:0.15wt%, La:0.1wt%	シリカ 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35) 300g/L	前段:後 段=1: 3
実施例 10	H 型 MFI 型 触 媒(Si/2Al=35) 150g/L	Pt(1.0wt%)/活性7層、 Ca:0.1wt%, Ba:0.15wt%, La:0.1wt%	活性7層、 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35)300g/L	前段:後 段=1: 3
実施例 11	H 型 MFI 型 触 媒(Si/2Al=15)	Pt(1.0wt%)/活性7層、 Ca:0.1wt%, Ba:0.15wt%, La:0.1wt%	活性7層、 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35)	前段:後 段=1: 3

【0102】

【表2】

	150g/L	La:0.1%		300g/L	3
実施例 12	H 型 β 型 オウイト (Si/2Al=25):H 型 MFI(Si/2Al =700)=1:1 150g/L	Pt(1.0wt%)/活性7% Ca:0.1%, Ba:0.15%, La:0.1%	活性7% 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35) 300g/L	前段:後 段=1: 3
実施例 13	H 型 β 型 オウイト (Si/2Al=25):H 型 MFI(Si/2Al =700):H 型 Y 型 オウイト=2: 1:1、150g/L	Pt(1.0wt%)/活性7% Ca:0.1%, Ba:0.15%, La:0.1%	活性7% 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35) 300g/L	前段:後 段=1: 3
実施例 14	H 型 β 型 オウイト (Si/2Al=25) 40g/L	Pt(1.0wt%)/活性7% Ca:0.1%, Ba:0.15%, La:0.1%	活性7% 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35) 300g/L	前段:後 段=1: 3
実施例 15	H 型 β 型 オウイト (Si/2Al=25) 300g/L	Pt(1.0wt%)/活性7% Ca:0.1%, Ba:0.15%, La:0.1%	活性7% 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35) 300g/L	前段:後 段=1: 3
実施例 16	H 型 β 型 オウイト (Si/2Al=25) 150g/L	Pt(1.0wt%)/活性7% Ca:0.1%, Ba:0.15%, La:0.1%	活性7% 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35) 300g/L	前段:後 段=1: 1
実施例 17	H 型 β 型 オウイト (Si/2Al=25) 150g/L	Pt(1.0wt%)/活性7% Ca:0.1%, Ba:0.15%, La:0.1%	活性7% 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35) 300g/L	前段:後 段=1: 5
実施例 18	Cu(5wt%)/ β 型 オウイト(Si/2Al =25)150g/L	Pt(1.0wt%)/活性7% Ca:0.1%, Ba:0.15%, La:0.1%	活性7% 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35) 300g/L	前段:後 段=1: 3
実施例 19	Fe(5wt%)/ β 型 オウイト(Si/2Al =25)150g/L	Pt(1.0wt%)/活性7% Ca:0.1%, Ba:0.15%, La:0.1%	活性7% 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35) 300g/L	前段:後 段=1: 3
実施例 20	Mn(5wt%)/ β 型 オウイト(Si/2Al =25)150g/L	Pt(1.0wt%)/活性7% Ca:0.1%, Ba:0.15%, La:0.1%	活性7% 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35) 300g/L	前段:後 段=1: 3
実施例 21	Co(5wt%)/ β 型 オウイト(Si/2Al =25)150g/L	Pt(1.0wt%)/活性7% Ca:0.1%, Ba:0.15%, La:0.1%	活性7% 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35) 300g/L	前段:後 段=1: 3

【0103】

【表3】

比較例 1	なし	Pt(1.0wt%)/活性7#計、 Ca:0.1t#, Ba:0.15t#, La:0.1t#	活性7#計 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35)300g/L	
比較例 2	H 型β ⁺ オライト (Si/2Al=25) 150g/L	Pt(1.0wt%)/活性7#計、 Mg:0.03t#, Ba:0.04t#, K:0.01t#	活性7#計 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35) 300g/L	前段：後 段=1： 3
比較例 3	H 型β ⁺ オライト (Si/2Al=25) 150g/L	Pt(1.0wt%)/活性7#計、 Ba:0.3t#, Sr:0.02t#, Cs:0.3t#, Ce:0.01t#	活性7#計 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35) 300g/L	前段：後 段=1： 3
比較例 4	H 型β ⁺ オライト (Si/2Al=25) 150g/L	Pt(1.0wt%)/活性7#計、 Ca:0.1t#, Ba:0.15t#, La:0.1t#	活性7#計 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35) 100g/L	前段：後 段=1： 3
比較例 5	H 型β ⁺ オライト (Si/2Al=25) 150g/L	Pt(1.0wt%)/活性7#計、 Ca:0.1t#, Ba:0.15t#, La:0.1t#	活性7#計 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35) 350g/L	前段：後 段=1： 3
比較例 6	H 型β ⁺ オライト (Si/2Al=25) 20g/L	Pt(1.0wt%)/活性7#計、 Ca:0.1t#, Ba:0.15t#, La:0.1t#	活性7#計 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35) 300g/L	前段：後 段=1： 3
比較例 7	H 型β ⁺ オライト (Si/2Al=25) 350g/L	Pt(1.0wt%)/活性7#計、 Ca:0.1t#, Ba:0.15t#, La:0.1t#	活性7#計 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35) 300g/L	前段：後 段=1： 3
比較例 8	H 型β ⁺ オライト (Si/2Al=10) 150g/L	Pt(1.0wt%)/活性7#計、 Ca:0.1t#, Ba:0.15t#, La:0.1t#	活性7#計 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35) 300g/L	前段：後 段=1： 3
比較例 9	H 型β ⁺ オライト (Si/2Al=200) 150g/L	Pt(1.0wt%)/活性7#計、 Ca:0.1t#, Ba:0.15t#, La:0.1t#	活性7#計 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35)300g/L	前段：後 段=1： 3
比較例 10	NH ₄ 型 Y 型 ⁺ オライト (Si/2Al =1.5)150g/L	Pt(1.0wt%)/活性7#計、 Ca:0.1t#, Ba:0.15t#, La:0.1t#	活性7#計 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35) 300g/L	前段：後 段=1： 3
比較例 11	H 型 MFI ⁺ オライト (Si/2Al=10) 150g/L	Pt(1.0wt%)/活性7#計、 Ca:0.1t#, Ba:0.15t#, La:0.1t#	活性7#計 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35) 300g/L	前段：後 段=1： 3
比較例 12	H 型 MFI ⁺ オライト (Si/2Al=7) 150g/L	Pt(1.0wt%)/活性7#計、 Ca:0.1t#, Ba:0.15t#, La:0.1t#	活性7#計 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35) 300g/L	前段：後 段=1： 3

【0104】

【表4】

比較例 13	H 型β ⁺ オライト (Si/2Al=25) 150g/L	Pt(1.0wt%)/活性7#計、 Ca:0.1t#, Ba:0.15t#, La:0.1t#	活性7#計 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35) 300g/L	前段：後 段=2： 1
比較例 14	H 型β ⁺ オライト (Si/2Al=25) 150g/L	Pt(1.0wt%)/活性7#計、 Ca:0.1t#, Ba:0.15t#, La:0.1t#	活性7#計 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=35) 300g/L	前段：後 段=1： 7
比較例 15	H 型β ⁺ オライト (Si/2Al=25) 150g/L	Pt(1.0wt%)/活性7#計、 Ca:0.1t#, Ba:0.15t#, La:0.1t#	活性7#計 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=17)300g/L	前段：後 段=1： 3
比較例 16	H 型β ⁺ オライト (Si/2Al=25) 150g/L	Pt(1.0wt%)/活性7#計、 Ca:0.1t#, Ba:0.15t#, La:0.1t#	活性7#計 55g/L	Cu(3.9wt%)-Co(0.8wt%) /MFI(Si/2Al=82) 300g/L	前段：後 段=1： 3

【0105】試験例

上記実施例1～21及び比較例1～16で得られた排気

ガス浄化用触媒の触媒性能を以下に示す方法により評価した。

【0106】触媒性能試験例1

各排気ガス浄化用触媒を、4気筒2.5Lディーゼルエンジンが設置されたエンジンダイナモ装置の排気系に組み込み、630℃×30時間の急速耐久処理を行った。次いで、4気筒2.5Lディーゼルエンジンが設置されたエンジンダイナモ装置の排気系に、耐久処理を行った後の前記排気ガス浄化用触媒を組み込み、触媒入口温度を100℃～500℃まで昇温する時のNO_x転化性能を測定した。前記100℃～500℃までの昇温速度を約30℃/分とし、排気ガス中の平均HC/NO_x比を*

$$\text{NO}_x \text{ 転化率 (\%)} = \frac{(\text{触媒層入口NO}_x \text{ 濃度}) - (\text{触媒層出口NO}_x \text{ 濃度})}{(\text{触媒層入口NO}_x \text{ 濃度})} \times 100$$

【0110】得られた触媒活性評価を表5に示す。

【0111】

【表5】

触媒	平均NO _x 転化率 (%)
実施例1	26.9
実施例2	27.8
実施例3	25.3
実施例4	26.8
実施例5	26.2
実施例6	25.9
実施例7	27.6
実施例8	25.8
実施例9	25.3
実施例10	24.3
実施例11	23.8
実施例12	27.7
実施例13	27.6
実施例14	21.6
実施例15	24.3
実施例16	21.3
実施例17	25.9
実施例18	32.1
実施例19	30.3
実施例20	31.4
実施例21	33.2
比較例1	13.3
比較例2	17.6
比較例3	16.9
比較例4	10.1
比較例5	16.0
比較例6	13.5
比較例7	15.0
比較例8	16.2
比較例9	17.0
比較例10	10.8
比較例11	13.6
比較例12	12.4
比較例13	9.7
比較例14	14.2
比較例15	8.2
比較例16	13.4

*2.8、ガス空間速度を後段触媒に対して45000h⁻¹とした。

【0107】上記エンジンダイナモ装置は、エンジンマニホールドと触媒との間に設けたノズルから軽油を注入することにより、排気ガス中のHC/NO_x比を変化させることができるものである。

【0108】NO_x転化性能は、触媒入口NO_x濃度と出口NO_x濃度を、HORIBA製作所製MEXA-6000SHにより同時に測定し、以下の式により決定した。

【0109】

【数1】

※【0112】実施例の触媒は比較例の触媒に比べて明らかにNO_x浄化率が高く、実施例のものは、低温域でのHC類を効率的にトラップし、かつ昇温過程でHCを高効率で利用しているために、優れたNO_x浄化効率を示すと考えられる。

20 【0113】また、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属の担持量やゼオライトのシリカ/アルミナ比が本発明の範囲を外れると、それぞれ後段触媒の第1層及び第3層の上記機能が低減し、特に、前段触媒と後段触媒の第3層ゼオライトのシリカ/アルミナ比は触媒性能への影響が大きいことがわかる。更に前段触媒と後段触媒の第3層のコート量も、触媒性能への影響が大きいことが明確となり、触媒性能を向上させるためには、前段触媒へのCu、Co、Fe及びMnから成る群より

30 選ばれる少なくとも1種の担持が特に効果的である。

【0114】

【発明の効果】請求項1～11いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒は、150℃以下の低温領域を含み、かつ低いHC/NO_x比条件下においても排気ガス浄化、特にNO_xの浄化が高効率で実施できるため、環境汚染が少なく、経済性（燃費）に優れた自動車を提供することができる。

40 【0115】また、請求項12記載の排気ガス浄化方法は、上記本発明の排気ガス浄化用触媒の、低温領域及び低HC/NO_x比条件下においてもNO_x浄化作用を、特に効率良く発現させることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

F 0 1 N 3/28

識別記号

3 0 1

F 1

B 0 1 D 53/36

1 0 2 B